

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550247

研究課題名(和文)可視光による光運動機能を有する高分子液晶多層膜の構築

研究課題名(英文) Fabrication of multi-layered liquid crystal polymer films with photomechanical activity triggered by visible light.

研究代表者

緒方 智成 (OGATA, TOMONARI)

熊本大学・イノベーション推進機構・准教授

研究者番号：90332866

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は可視光のみで可逆的に光運動性を示す、高分子液晶多層膜の開発を主な目的として行った。検討において、物理的負荷をかけない膜の剥離、多層膜中の高分子液晶層の後架橋による主鎖の固定を達成できた。また、分子設計を繰り返すことで高速な逆異性化および可視光領域に吸収を有し、配向性を有するアゾベンゼン高分子液晶を得ることができた。しかし、可視光単色による可逆的な光運動性を達成することはできなかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have tried the fabrication of multi-layered liquid crystal polymer films that has photomechanical activity by visible light. In the results of investigation, the method of peeling of film from glass-substrate without stress, and the fixing of main chain of liquid crystal polymer in the multi-layered film after the spin-coating, were achieved. The azobenzene liquid crystal polymers with rapid reverse isomerization, visible light sensitive, orientation properties, were obtained in the cycle of molecular-designing. However, the photo-mechanical activity induced by only visible light was not achieved.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：光機能性材料 フォトアクチュエーター 高分子液晶 アゾベンゼン 垂直配向性

## 1. 研究開始当初の背景

アゾベンゼン分子等、光により異性化する光応答性分子を屈折率や光透過性の物理特性の変化や分子構造が変化することを利用して液晶相転移等のトリガーとして利用した機能材料は、古くより広く研究されていたが、長い間、分子構造の変化そのものをマクロレベルの駆動力として取り出す試みは果たされていなかった。しかし 2001 年に Finkelmann ら<sup>1)</sup>により、また 2003 年に池田ら<sup>2)</sup>により、アゾベンゼン構造を有する高分子液晶の光運動が報告された。これにより、分子構造変化を力学的作用として取り出す光-動力の直接変換が示され、新しい運動デバイスとしての検討が行われている。

我々の研究室でも、スメクチック相を示す光応答性高分子液晶を用いた多層膜を用い、光学材料あるいは力学的な運動について検討し、報告している(3,4,5)。この光運動性は上述の池田らの報告と同様に、配列したトランス型アゾベンゼンが紫外光照射により嵩高いシス型に異性化してパッキング性が低下し、表層部の体積が増すために変形、つまり規則正しく配列したアゾベンゼン分子の一部の配列が乱れて生じたと考えた(図 1)。さらに申請者らは、基板に塗布して加熱するだけで基板に対し自発的に垂直配向する光応答性高分子液晶を数種類見出し(6)、極性高分子との多層膜では垂直配向性が増加することも見出している。しかし、これらの光異性化には紫外光、逆異性化に可視光の二つの波長が必要となっている。また、我々の研究グループで報告している光運動性多層膜は、応答速度が遅く、また、繰り返し光運動を行うと、一方向に変形し、やがて応答しなくなり、可逆性が乏しいなどの課題があった。

## 2. 研究の目的

申請者らがこれまでに作製した自発的垂直配向性高分子液晶とポリビニルアルコールを交互にスピコートして作製した多層膜は、高い垂直配向性、光応答性に加え、ポリビニルアルコール由来の高い強度を有し、大きな駆動力を発生できると期待したが、光変形により生じる力は低く、可逆性に乏しかった。これらは、発生した力学的エネルギーが塑性変形により吸収されるため、および光異性化に伴う出力と多層膜自身の弾性および剛性、さらには光異性化の分布の程度の影響と推測した。そこで、高分子ネットワークおよび多層膜構造を最適化すれば、高い駆動力と可逆性が得られると考えた。一方、光運動を示す高分子液晶の報告では、紫外光照射で変形した後、加熱や可視光により元の形状に戻しており、そのための別の光源や加熱装置が必要となっている。さらに駆動光が紫外光であるため、利用や普及のハードルとなる。そこで、汎用性の高い可視光のみで駆動する光運動高分子が望ましいと考えた。これらの

課題を解決するため、①単一光源あるいは可視光応答の光運動材料の開発、②応答速度の向上、③繰り返し運動性の向上、④力学的出力の向上を本研究の目的とした。

## 3. 研究の方法

目的を解決するため、いくつかのステップに分けて検討を行った。

## 3-1. 光運動出力評価方法の確立

光運動の出力の正確な評価方法の確立を行った。高分子および高分子液晶からなる多層膜は柔軟であり、かつ、高分子液晶の配向性が光運動に大きく影響する。ガラス基板上にスピコートで作成した多層膜は、従来はピンセットを用い引きはがしていた。この方法では、高分子多層膜に延伸の力がかかり、変形するだけでなく、配向状態の変化も生じることが予測され、実際に、剥離した膜は変形していた。そこで、力学的作用を与えない剥離方法を検討した。

## 3-2. 多層膜構造の最適化

本研究で用いている多層膜は、アゾベンゼン高分子液晶と PVA の交互構造となっており、アゾベンゼン部分で光異性化によるエネルギー発生、PVA は配向性向上のための極性界面の付与と機械的強度のサポートを担っている。しかし、この交互構造が光運動に及ぼす影響、つまり膜厚、膜厚比、層数等は明らかとなっていない。そこで、光運動出力の向上を目的とし、最適な構造を模索した。

## 3-3. 高分子ネットワークの架橋

塑性変形による出力低下および可逆性の低下は、高分子主鎖の永久変形に基づくと推測し、それを抑制するためには高分子主鎖の架橋が有効であると考えた。そこで、側鎖が配向できるような自由度を維持したまま、主鎖を束縛できる程度の架橋を試みた。

## 3-4. 光応答性高分子液晶の分子設計と合成

可視光応答性を達成するためには、光応答性のコアであるアゾベンゼン部位の吸収スペクトルを長波長シフトする必要がある。プッシュプル型アゾベンゼンの極大吸収波長( $\lambda_{max}$ )は可視光領域にあるだけでなく、光異性化により生じる Cis 体が熱的に不安定であるために直ちに逆異性化し、Trans-Cis 光異性化が高速に繰り返され、光照射下でのみ、配向を乱すことが期待できる。つまり、プッシュプル型構造を導入することで、可視光応答性と高速応答性が同時に達成できると期待できる。そこで、プッシュプル性と液晶性を兼ね備える光応答性高分子液晶の分子設計と合成、評価を行った。得られた高分子液晶は、配向性、光応答性、吸収波長、また、多層膜として光運動挙動の確認を行った。

#### 4. 研究成果

##### 4-1. 光運動出力評価方法

多層膜を基板から力学的な負荷をかけずに剥離する方法を種々検討した。その結果、多層膜を構築する際に必要となるガラス基板をフッ酸により溶解する方法、あるいは基板と多層膜の層間に新たな層を設け、その層を溶解することで剥離する方法を想定した。多層膜は水溶性のPVAを含むこと、酸によるエステル構造への影響等を考慮するとフッ酸水溶液は適していないと判断した。また、剥離層としては、水溶性のPVAおよび有機溶媒溶性のアゾベンゼン高分子液晶、いずれとも溶解しない溶媒に溶解する物質が適している。つまり、ヘキサン等の低極性溶媒に溶解する物質かつ、平滑な面を形成できる素材として、ポリメチルペンテン、ポリブタジエンを用い、剥離層をガラス基板上に形成した。いずれも良好な薄膜となり、多層膜を構築する高分子の溶媒である水、シクロヘキサノンに侵されず、かつ熱シクロヘキサノンに溶解することが確認された。しかし、いずれも多層膜形成に必要な高分子溶液をはじき、剥離層上に他の高分子の薄膜を形成できなかった。これは、親和性が低く、接触角が大きいためである。そこで、親和性を向上させるために、剥離層表面のオゾン光酸化処理を行った。その結果、ポリブタジエンは短時間のオゾン光酸化処理により、崩壊してしまった。一方、ポリメチルペンテンは処理により親和性が向上し、PVA水溶液による薄膜形成が可能となった。そこでガラス基板上に形成したポリメチルペンテン剥離層の上にPVA/PMaZ6Acの20bi-layerの交互多層膜(約 $5\mu\text{m}$ 厚)を構築し、熱シクロヘキサノンに浸した。数時間後、ポリメチルペンテン層は溶解され、多層膜は自然に浮き上がったため、回収し、シクロヘキサノンで洗浄、乾燥した。この溶媒剥離時、PMaZ6Acの吸収スペクトルや配向状態へのシクロヘキサノンの影響は認められず、当初の目的である機械的な負荷をかけずに剥離することが達成され、以降の実験は、この方法で剥離した多層膜を用いた。

##### 4-2. 多層膜構造の最適化検討

多層膜構造の影響を確認するため、下記に示す多層膜を作製した

- 従来構造(基準)。これまでの検討に用いてきた多層膜構造、200nm厚のPVAと70nm厚のPMaZ6Acを交互にそれぞれ20層積層した多層膜。膜厚 $5.4\mu\text{m}$
- 各層の膜厚を二倍、層数を半分の10層ずつ積層した多層膜。膜厚 $5.5\mu\text{m}$
- 各層の膜厚を四倍、層数を四分の一の5層ずつ積層した多層膜。膜厚 $5.8\mu\text{m}$
- PVA層を230nmに厚く、PMaZ6Ac層を25nmに薄くした多層膜。膜厚は $5.1\mu\text{m}$
- PVA層を125nmに薄く、PMaZ6Ac層を125nmに厚くした多層膜。膜厚は $5.1\mu\text{m}$
- 各層ともに二倍に厚くした多層膜。膜厚

は $10.7\mu\text{m}$

これらの膜に365nmの紫外光を照射した際の屈曲角度の経時変化を図1に示した。Aに比べ、PVA層の厚さが厚いB,C,D,Fでは変形の程度が大きく低下したが、PVA層を薄く、PMaZ6Ac層を厚くしたEが逆変形も抑えられた良好な光運動挙動を示した。PVAは機械的強度の向上と界面で高い極性を与えることで配向性を向上しているが、多すぎると膜が堅くなり、変形の程度が減少したと考えられる。つまり、PVA層は薄い方が取り出せる出力が大きくなると推測できる。

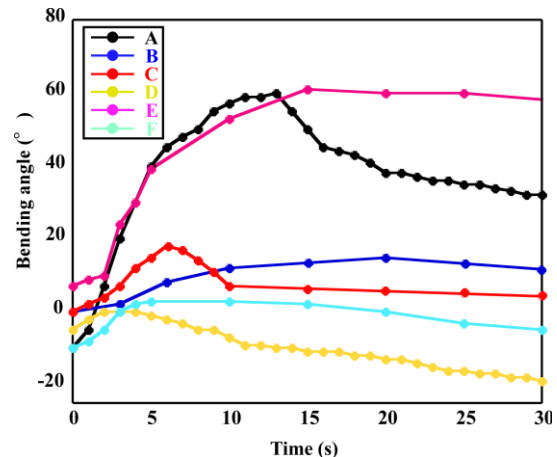


図1 層構造の異なる薄膜にUV光を照射した際の屈曲角度の経時変化

##### 4-3. 高分子ネットワークの架橋検討結果

高分子液晶の高分子主鎖を固定することにより塑性変形を防ぎ、出力の向上と可逆性の向上を試みた。主鎖の固定には架橋が有効であるが、多官能モノマーを用いると不溶性となるために高分子溶液のスピンコートによる多層膜形成が行えない。つまり、多層膜を形成したのちに架橋を行う必要がある。そこで、反応性のエポキシ基を有するグリシジルメタクリレート(GMA)を高分子液晶モノマー(MaZ6Ac)と共重合し、硬化剤となるアミンを加えて多層膜を形成した後に加熱架橋反応を、GMAの重合比、アミンの種類と濃度、反応温度と時間を変えて検討した。硬化性は共重合体薄膜を硬化処理した後、両溶媒であるTHFに浸し、その溶解性から判断した。共重合体中のGMAの重合比は高いほど硬化しやすくなったが、光応答性および、液晶性が低下した。そのアミンはモノアミン、ジアミン、ポリアミンを検討したが、トリエチレンテトラミン(TETA)が最も少量で高い反応性を示した。反応温度は $60^\circ\text{C}$ 以上かつ高いほど早く硬化したが、高分子液晶の相転移温度以上では、配向が乱れた状態で固定され、配向の光・熱制御ができなかった。以上の検討の結果、MaZ6Ac:GMA=98:2~90:10、アミンの添加量をGMA量の3~4倍当量、 $70^\circ\text{C}$ で二時間反応することにより高分子液晶の液晶性および配向性と光応答性を保ったまま、硬化、つまり高分子主鎖の固定を達成することができた。

そこで PVA と P(MAz6Ac-GMA) にアミンを加えた交互多層膜を作製し、加熱硬化を行って剥離し、光運動性への架橋の影響を確認した。TMA/SS により求めた弾性率は未架橋の  $1.8 \times 10^{10}$  Pa に対し、 $3.1 \times 10^{10}$  Pa となり、増加していることが分かった。

光運動の可逆性を確認したところ、未架橋の場合は膜の変形状態が蓄積し、可逆性を有さないのに対し、架橋して主鎖を固定すると、変形の程度に低下は見られるものの変形蓄積が見られず、可逆性を示すことが明らかとなった (図 2)。また、架橋により変形エネ

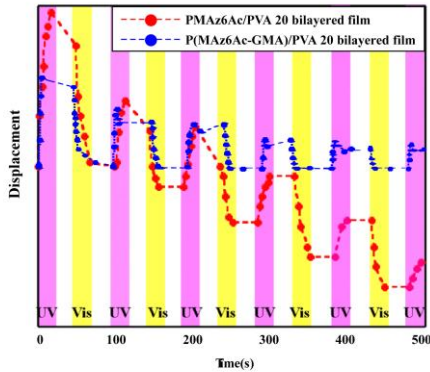


図 2 紫外光 (UV) と可視光 (Vis) の繰り返し交互照射による多層膜の変形量変化。

赤：未架橋多層膜、青：架橋多層膜

ルギーの伝達効率が向上することが期待されたため、錘を取り付けて運動量を観察することで出力エネルギーの評価を行った。その結果、未架橋の多層膜では  $1.68 \times 10^{-8}$  J の光運動出力が得られるが、それに対し、架橋多層膜は、最大  $1.82 \times 10^{-8}$  J の出力を示した。期待したほどの出力向上が無かったのは、弾性率が増加しており、膜自体が変形する際の消費エネルギーが増加しているためと推測した。つまり、ロスするエネルギーが増加しているにも関わらず、出力が向上したことから、架橋による主鎖の固定は大きな効果を有する事が明らかとなった。

4-4. 光応答性高分子液晶の分子設計と合成  
これまでの研究に用い、光運動性を示すことが明らかになっているアゾベンゼン高分子液晶である PolyMAz6Ac の薄膜は、スメクチック液晶相転移温度の  $70^\circ\text{C}$  以上に加熱する

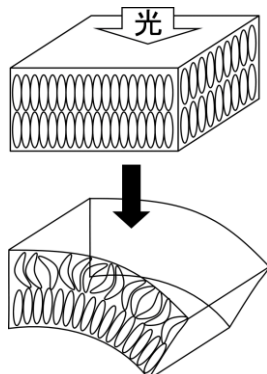


図 3 垂直配向したアゾベンゼン側鎖の光異性化によるパッキング低下と誘起される形状変化

だけでアゾベンゼン側鎖が基板に対して垂直に面外配向し、紫外光である  $365\text{nm}$  の光を照射することで配向が乱れることでパッキングが低下し、体積が膨張しそれを補償するために屈曲していると考えている (図 3)。さらに、可視光の  $436\text{nm}$  照射あるいは加熱により逆異性化と同時に再度垂直配向し、可逆的な光運動性を示す。しかし、この反応は通常のアゾベンゼン分子と同様に紫外光と可視光を必要とする。そこで、可視光に応答し、かつ、その逆異性化が速いプッシュプル型アゾベンゼンを利用し、光を照射中のみ乱れ、照射を止めるとトランス型に戻るとともに垂直配向し、元の形状に戻る可視光-暗所型の光運動性を目指した。

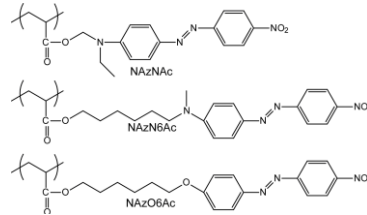


図 4 DR1 類似構造のプッシュプル型アゾベンゼン高分子

本研究の当初時、プッシュプル型アゾベンゼンの典型である DisperseRed1 (DR1) の構造を導入したアゾベンゼン高分子を 3 種類 (図 4) 合成し、その光応答性、液晶性を確認した。その結果、いずれも可視光応答性を示したが、液晶性を示さず、配向性も示さなかった。側鎖型高分子が液晶性を示すには、分子の直線性と適度な極性が必要とされているが、ニトロ基は極性が高いために、液晶になりにくいとされている。また、これらの分子構造を密度汎関数法 (DFT-B3LYP/6-31G\*\* in Toluene) による分子軌道法計算により確認したところ、側鎖部分が屈曲しており、液晶性を示しにくいことが確認できた。

これらの結果を元に、ニトロ基が液晶性の発現を阻害していると考え、電子吸引基をニトリル基とし、電子供与基として屈曲の程度が低いピペラジン環を用いる事とした。また、アゾベンゼン部分と主鎖部分を結合する長鎖アルキル基スペーサーは、相転移温度や液晶相に大きく影響することがわかっている<sup>7)</sup>。そこで、このスペーサー長も変化させ、液晶性の発現を期待した。また、プッシュプル性による逆異性化の高速化には、より強い電子吸引性が必要であるので、ベンゼン環上にクロル基を置き、電子吸引性の向上を試みた。これらの設計指針に基づき、分子軌道計算による構造および UV-VIS 吸収スペクトルを推定しながら、構造を設計し二種類のアゾベンゼン高分子を合成した (図 5)。いずれも

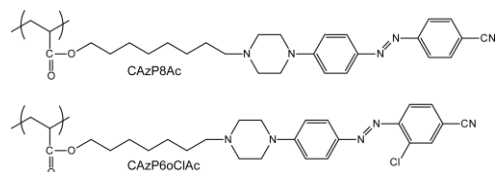


図 5 新規設計プッシュプル型アゾベンゼン高分子

可視光領域に $\lambda_{max}$ を有し、可視光応答性を示し、分子計算による推定に一致した。また、得られた高分子液晶はいずれも液晶相を示した (PCAzP8Ac: G 48 S 120 N, PCAzP6oClAc: G 53 S 115 N 154 I)。そこで単色光駆動を実現するために必要な熱的逆異性化の速度を、アゾベンゼン高分子液晶のトルエン溶液に UV 光を Cis 体が飽和するまで照射した後、暗所に放置し、熱的に Trans 体に逆異性化する速度を観察することにより行った。従来の PMAz6Ac の暗所逆異性化は非常に遅く、5 時

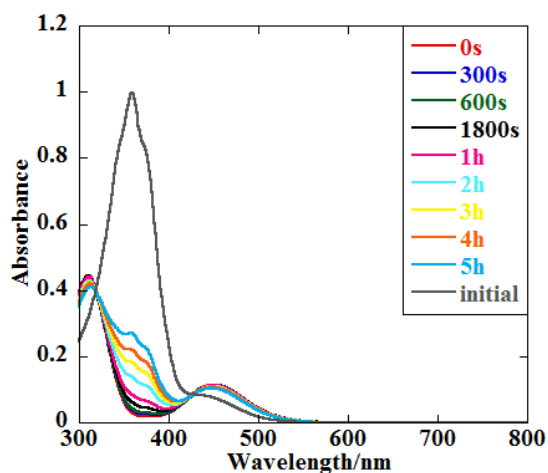


図 6 PMAz6Ac の Cis→Trans 熱的逆異性化

間以上たっても 5 分の 1 程度しか逆異性化せず (図 6)、繰り返しの変化には可視光も必要であることが確認された。一方、典型的なプッシュプルアゾベンゼンの PNAz6NAc は $\lambda_{max}$ が可視光領域にあり、照射終了直後にほとんどが元の Trans 体に逆異性化し (図 7)、単色

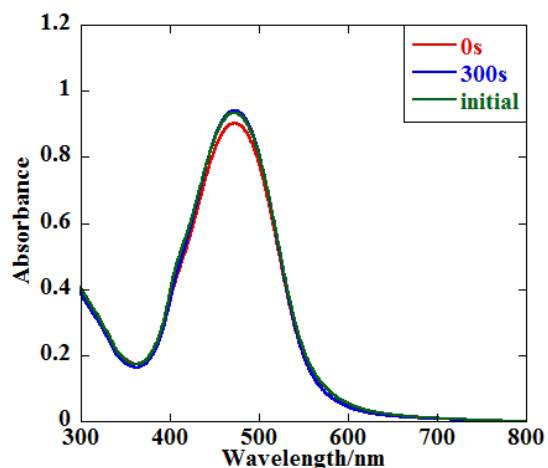


図 7 PNAz6NAc の Cis→Trans 熱的逆異性化

光での駆動が期待できた。しかし、この PNAz6NAc は液晶性を示さず、光運動性も認められなかった。これは検討当初に合成した他の 2 種類のアゾベンゼン高分子 (PNAzNAc, PNAzO6Ac) も同様であった。液晶性の発現を狙って分子設計を行い合成した PCAzP8Ac は PMAz6Ac に比べて長波長シフトし、熱的な逆異性化もかなり早くなった (図 8) が十分ではなかった。さらに電子吸引基を導入してプッシュプル性を高めた

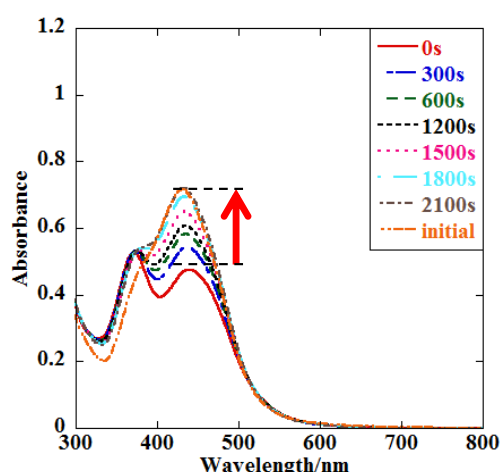


図 8 PCAzP8Ac の Cis→Trans 熱的逆異性化

PCAzP6oClAc は PNAz6NAc ほどではないが、従来のアゾベンゼン高分子液晶に比べて吸収波長が長波長となり目的とする可視光領域にあり、熱による逆異性化が 5 分程度で完了し、PMAz6Ac に比べて数千倍速く逆異性化することが明らかとなった (図 9)。また、分子

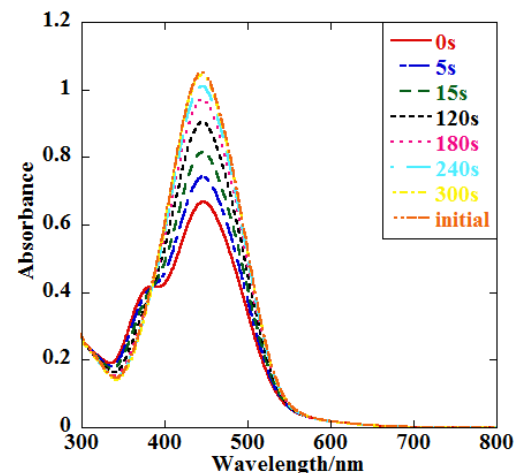


図 9 PCAzP6oClAc の Cis→Trans 熱的逆異性化

計算で推測したより長波長の吸収を示した。つまり、アゾベンゼン部位のベンゼン環上に置換基を導入することでプッシュプル性を制御可能であり、その効果も大きいことが明らかとなった。

この二種類の高分子液晶の薄膜を作製し、加熱によるアゾベンゼンメソゲンの配向性を確認した。この時の配向性を示すポーラープロットを図 10 (PCAzP8Ac) と図 11 (PCAzP6oClAc) に示した。このポーラープロットは基板に対して入射角を  $40^\circ$  として、直線偏光の偏光軸を回転させた時の吸光度の偏光軸依存性であり、二色性分子の配向性を確認できる手法である。PCAzP8Ac は加熱により図 10 に示すような 8 の字の形状となり、これはアゾベンゼン側鎖の長軸が基板に対して垂直に立っていることを示している。これは、吸収の角度依存性からも確認できた。これに対し、PCAzP6oClAc のポーラープロットは斜めとなっている。これは、アゾベンゼン側鎖の長軸が基板に対して斜め方向に配向している事を示している。つまり、配向は

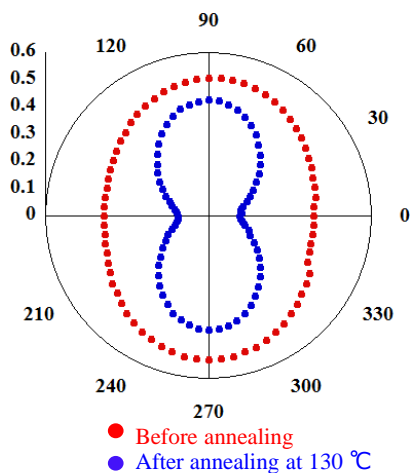


図 10 PCAzP8Ac の熱処理前後の 373nm における吸光度のポーラープロット。

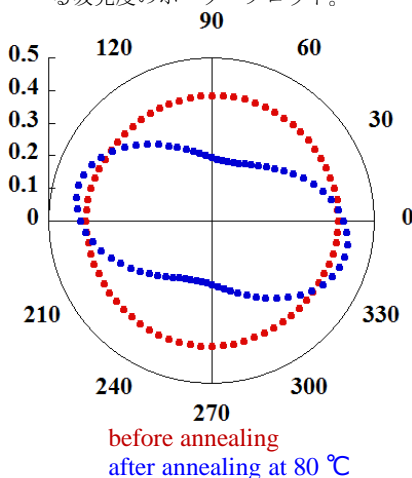


図 11 PCAzP6oClAc の熱処理前後の 430nm における吸光度のポーラープロット。

するものの、期待したような垂直配向性は有していなかった。しかし、光運動は、配向状態と乱れた状態の分子パッキングの変化により誘起されるため、光運動性は期待できる。ところが、これらの二つの高分子液晶は重合率が極端に低く数%であり、光運動を確認するために必要な多層膜を構築する程度の量の合成が期間内に達成することができなかった。

#### 4-5. まとめ

以上のように、本検討では基板上に作成した薄膜に物理的な負荷をかけずに剥離する方法を見出し、配向性高分子の正確な評価法の確立を達成した。また、多層膜構造を変えて光運動性を観察することで、光運動に適した多層膜構造を得ることができた。反応性を有するモノマーとの共重合により、塗布製膜後にアゾベンゼン高分子液晶の主鎖を架橋し固定する方法と条件を明らかにし、アゾベンゼン高分子主鎖の固定により、光運動性が向上することを明らかにした。さらに新しいアゾベンゼン高分子を 4 種類新規に設計、合成し、その光応答性、液晶性、配向性を確認した。この時、分子形状と光応答性を分子軌道計算を支援ツールとして設計・合成することでアゾベンゼン高分子液晶の物性予測が可

能であった。しかし、配向性はさらにパッキングが大きく影響するために、単分子の設計だけでは的確に見積もることができなかった。また、光運動に適した構造を見出すことができたものの、光運動性の確認に至ることができなかった。研究期間終了後も引き続き検討を行い、本研究の完了を目指す。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌発表〕(計 1 件)

Y. Kuwahara, M. Kaji, J. Okada, T. Ogata, S. Kurihara, "Self-alignment and photo-mechanical properties of alternative multi-layered films containing azobenzene polymer liquid crystal and polyvinyl alcohol layers", *Mater. Lett.*, **113**, pp. 202–205 (2013). 査読有 DOI:10.1016/j.matlet.2013.09.085

〔学会発表〕(計 4 件)

① 檜田洋祐・大和田勇樹・金善南・桑原穰・緒方智成・栗原清二, プッシュプル型アゾベンゼン高分子液晶からなるフォトアクチュエーターの作製とその機能, 第 63 回高分子討論会, 2014/9/26 (予定), 長崎市, 長崎大学

② 八木良平・桑原穰・岩本紘征・緒方智成・金善南・栗原清二, アゾベンゼン高分子液晶を用いた多層膜の光応答性の高速化, 第 50 回化学関連支部合同九州大会, 2013/7/6, 北九州市, 北九州国際会議場

③ 檜田洋祐・小幡慶太郎・金善南・桑原穰・緒方智成・栗原清二, アゾベンゼン高分子液晶からなる多層膜フォトアクチュエーターの作製とその機能性, 第 62 回高分子年次大会, 2013/5/29, 京都市, 京都国際会館

④ 小幡慶太郎・岡田順子・梶真由子・金善南・桑原穰・栗原清二・緒方智成, アゾベンゼン高分子・PVA からなる交互積層膜の光変形挙動に関する研究, 平成 23 年度繊維学会秋季研究発表会, 2011/09/08, さぬき市, 徳島文理大学

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

緒方 智成 (OGATA, Tomonari)  
熊本大学・イノベーション推進機構・准教授  
研究者番号: 90332866

(2) 研究分担者

栗原 清二 (KURIHRA, Seiji)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号: 50225265

(3) 研究分担者

桑原 穰 (KUWAHARA, Yutaka)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号: 60347002